

(19)



(11)

EP 4 198 040 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.06.2023 Patentblatt 2023/25

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C07F 15/00^(2006.01) C07C 45/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21215377.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C07F 15/0093; C07C 45/00

(22) Anmeldetag: **17.12.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Evonik Operations GmbH
45128 Essen (DE)**

(72) Erfinder:

- **SCHNEIDER, Carolin
40789 Monheim (DE)**
- **JACKSTELL, Ralf
18106 Rostock (DE)**

• **BELLER, Matthias**

18211 Ostseebad Nienhagen (DE)

• **FRANKE, Robert**

45772 Marl (DE)

(74) Vertreter: **Evonik Patent Association**

c/o Evonik Industries AG

IP Management

Bau 1042A/PB 15

Paul-Baumann-Straße 1

45772 Marl (DE)

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2)
EPÜ.

(54) **PT-DPEPHOS-IOD-KOMPLEX UND PT-DPEPHOS-BROM-KOMPLEX**

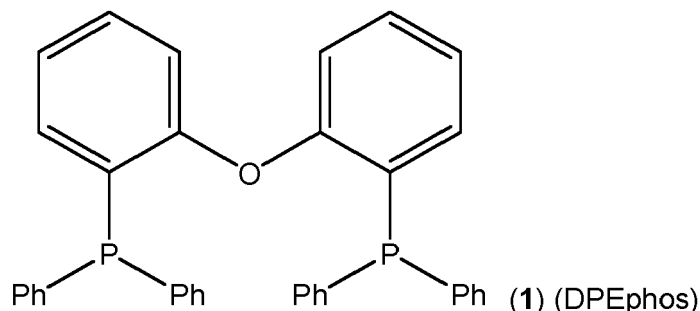
(57) Pt-DPEphos-Iod-Komplex und Pt-DPEphos-Brom-Komplex, sowie deren Verwendung zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

EP 4 198 040 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Pt-DPEphos-Iod-Komplex und Pt-DPEphos-Brom-Komplex, sowie deren Verwendung zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

[0002] In P. Meessen et al., Journal of Organometallic Chemistry, 551, (1998), 165-170 wird der Einsatz von DPEphosPtCl₂ zur Hydroformylierung von Methyl-3-pentenoat beschrieben.

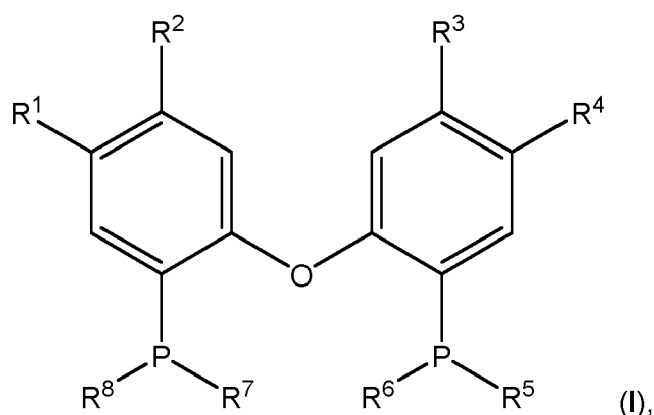


[0003] Der vorliegende Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, einen neuen Komplex bereitzustellen. Der Komplex soll hierbei bei der Katalyse von Hydroformylierungsreaktionen gegenüber dem im Stand der Technik beschriebenen Komplex eine gesteigerte Ausbeute liefern.

[0004] Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Komplex gemäß Anspruch 1.

[0005] Komplex umfassen:

- a) Pt;
- b) einen Liganden entsprechend der Formel (I):



- wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ausgewählt sind aus: -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, und mindestens zwei der Reste R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -(C₆-C₂₀)-Aryl stehen;
- c) einen Iod-Liganden oder Brom-Liganden.

[0006] Der Begriff (C₁-C₁₂)-Alkyl umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um (C₁-C₈)-Alkylgruppen, besonders bevorzugt (C₁-C₆)-Alkyl, am meisten bevorzugt (C₁-C₄)-Alkyl.

[0007] Geeignete (C₁-C₁₂)-Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl.

[0008] Der Begriff (C₆-C₂₀)-Aryl umfasst mono- oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um (C₆-C₁₄)-Aryl, besonders bevorzugt (C₆-C₁₀)-Aryl.

[0009] Geeignete (C₆-C₂₀)-Arylgruppen sind insbesondere Phenyl, Naphthyl, Indenyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl, Chrysenyl, Pyrenyl, Coronenyl. Bevorzugte (C₆-C₂₀)-Arylgruppen sind Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl.

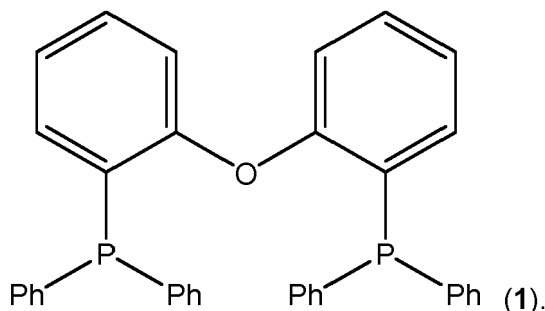
[0010] In einer Ausführungsform stehen R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -(C₆-C₂₀)-Aryl.

[0011] In einer Ausführungsform stehen R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -Ph.

[0012] In einer Ausführungsform stehen R¹ und R⁴ für -H.

[0013] In einer Ausführungsform stehen R² und R³ für -H.

[0014] In einer Ausführungsform weist die Verbindung gemäß der Formel (I) die Struktur (1) auf:



[0015] In einer Ausführungsform weist der Komplex genau einen Liganden entsprechend der Formel (I) auf.

[0016] In einer Ausführungsform weist der Komplex mindestens zwei Iod-Liganden auf.

[0017] In einer Ausführungsform weist der Komplex genau zwei Iod-Liganden auf.

[0018] In einer Ausführungsform weist der Komplex mindestens zwei Brom-Liganden auf.

[0019] In einer Ausführungsform weist der Komplex genau zwei Brom-Liganden auf.

[0020] Neben dem Komplex an sich, wird auch dessen Verwendung zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion beansprucht.

[0021] Verwendung eines zuvor beschriebenen Komplexes zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

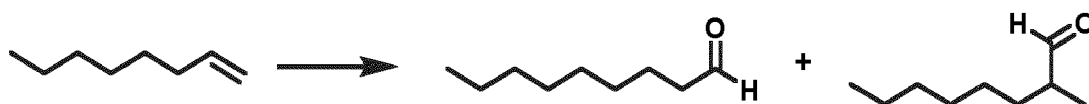
[0022] Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Versuchsbeschreibung

[0023] Ein Vial wurde mit PtX₂ (X = Halogen), Ligand, und einem im Ofen getrockneten Rührstab bestückt. Dann wird das Vial mit Septum (PTFE-beschichteter StyrolButadien-Kautschuk) und Phenolharzdeckel verschlossen. Das Vial wird dreimal evakuiert und mit Argon wieder befüllt. Mit einer Spritze wurden Toluol und 1-Octen in das Vial gegeben. Das Vial wurde in eine Legierungsplatte gestellt, die in einen Autoklav der Reihe 4560 von Parr Instruments unter Argon Atmosphäre überführt wurde. Nach dreimaligem Spülen des Autoklaven mit CO/H₂ wurde der Synthesegasdruck auf 40 bar bei Raumtemperatur erhöht. Die Reaktion wurde 20 h bei 120 °C durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig entspannt. Der Ausbeute und Selektivität wurden durch GC-Analyse bestimmt.

Hydroformylierung von 1-Octen

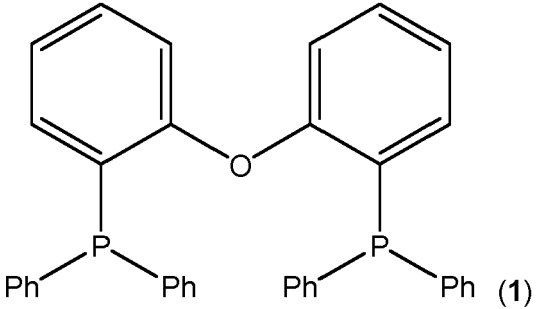
[0024]



Reaktionsbedingungen:

[0025] 10.0 mmol 1-Octen, 0.1 mol% PtX₂, 2.2 Äquivalente Ligand, Lösungsmittel: Toluol, p(CO/H₂): 40 bar, T: 120 °C, t: 20 h.

Ausbeuten:

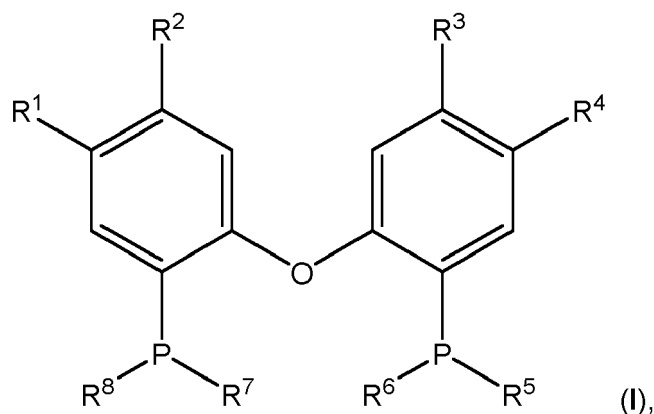
Ligand	Halogen	Ausbeute [%]
 <chem>c1ccccc1P(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> <chem>c1ccccc1P(c2ccccc2)c3ccccc3</chem> (1)	I / Br / Cl	76/45/ 14

[0026] Wie die Versuchsergebnisse zeigen, wird die Aufgabe durch den erfindungsgemäßen Komplex gelöst.

Patentansprüche

1. Komplex umfassen:

- a) Pt;
- b) einen Liganden entsprechend der Formel (I):



wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ausgewählt sind aus: -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, und mindestens zwei der Reste R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -(C₆-C₂₀)-Aryl stehen;
 c) einen Iod-Liganden oder Brom-Liganden.

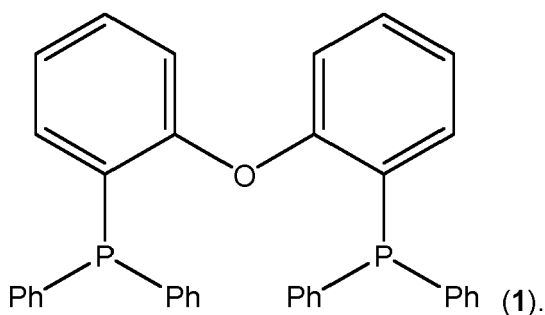
2. Komplex nach Anspruch 1, wobei R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -(C₆-C₂₀)-Aryl stehen.

3. Komplex nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -Ph stehen.

4. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei R¹ und R⁴ für -H stehen.

5. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R² und R³ für -H stehen.

6. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Verbindung gemäß der Formel (I) die Struktur **(1)** aufweist:

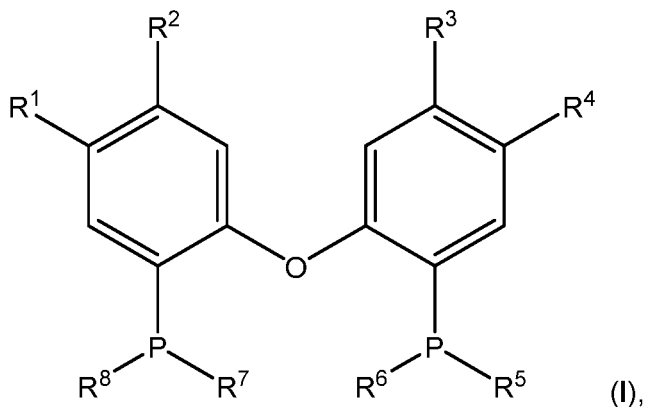


7. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
wobei der Komplex genau einen Liganden entsprechend der Formel (I) aufweist.
8. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
wobei der Komplex mindestens zwei Iod-Liganden aufweist.
9. Komplex nach Anspruch 8,
wobei der Komplex genau zwei Iod-Liganden aufweist.
10. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
wobei der Komplex mindestens zwei Brom-Liganden aufweist.
11. Komplex nach Anspruch 10,
wobei der Komplex genau zwei Brom-Liganden aufweist.
12. Verwendung eines Komplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

1. Komplex umfassen:

- a) Pt;
- b) einen Liganden entsprechend der Formel (I):



wobei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ ausgewählt sind aus: -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, und mindestens zwei der Reste R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -(C₆-C₂₀)-Aryl stehen;
c) mindestens zwei Brom-Liganden.

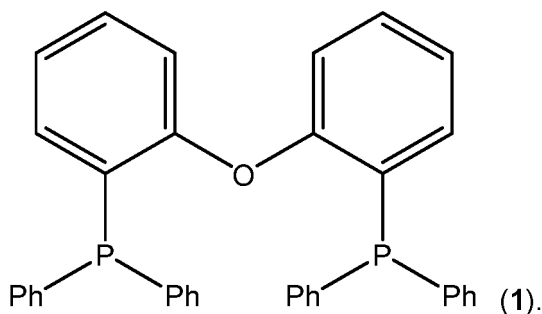
2. Komplex nach Anspruch 1,
wobei R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ für -(C₆-C₂₀)-Aryl stehen.

3. Komplex nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
wobei R^5 , R^6 , R^7 , R^8 für -Ph stehen.

4. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
wobei R^1 und R^4 für -H stehen.

5. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
wobei R^2 und R^3 für -H stehen.

6. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
wobei die Verbindung gemäß der Formel (I) die Struktur (1) aufweist:



7. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
wobei der Komplex genau einen Liganden entsprechend der Formel (I) aufweist. 5

8. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
wobei der Komplex genau zwei Brom-Liganden aufweist.

9. Verwendung eines Komplexes nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Katalyse einer 10 Hydroformylierungsreaktion.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 21 5377

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	Pubchem: "Diodoplatinum; [2-(2-diphenylphosphanylphenoxy)phenyl]-diphenylphosphane ; C36H28I2OP2Pt - PubChem", Pubchem, 3. Dezember 2021 (2021-12-03), Seiten 1-8, XP055921768, Gefunden im Internet: URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/160295888#section=Patents [gefunden am 2022-05-17] * das ganze Dokument * -& WO 2010/129030 A2 (CELANESE INT CORP [US]; KIMICH BARBARA F M [US] ET AL.) 11. November 2010 (2010-11-11) * Platinum(II)iodide/Oxydi-2,1-phenylenebis(diphenylphosphine) *; Tabellen 25,34 * Zusammenfassung * -----	1-9	INV. C07F15/00 C07C45/00
A, D	MEESSEN P ET AL: "Highly regioselective hydroformylation of internal, functionalized olefins applying Pt/Sn complexes with large bite angle diphosphines", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 551, Nr. 1-2, 30. Januar 1998 (1998-01-30), Seiten 165-170, XP004197061, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00396-3 * Zusammenfassung * * Abbildungen 3-5 * -----	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C07F C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. Mai 2022	Prüfer Eberhard, Michael
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 21 5377

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-05-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	WO 2010129030 A2	11-11-2010	BR PI1011402 A2	15-03-2016
			CA 2759662 A1	11-11-2010
			CN 102414162 A	11-04-2012
			EP 2427419 A2	14-03-2012
			JP 5848241 B2	27-01-2016
			JP 2012526110 A	25-10-2012
			KR 20120015341 A	21-02-2012
			SG 175904 A1	29-12-2011
			TW 201041844 A	01-12-2010
			US 2010286440 A1	11-11-2010
			US 2012203025 A1	09-08-2012
			WO 2010129030 A2	11-11-2010

25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **P. MEESEN et al.** *Journal of Organometallic Chemistry*, 1998, vol. 551, 165-170 **[0002]**